

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXIII.

II. *Ueber die Harze;*
von Heinrich Rose.

Die merkwürdigen Erscheinungen der Isomerie sind unter den sogenannten organischen Körpern weit häufiger beobachtet worden, als unter den unorganischen; es scheint auch, dass man leichter die Gesetze, nach denen sich isomerische Modificationen einer unorganischen Substanz, bei der geringen Zahl der elementaren Atome derselben, bilden können, auffinden wird, als dies bei den organischen Substanzen der Fall seyn kann, bei denen die Atomenzahl der elementaren Bestandtheile sehr gross, und vielleicht noch bedeutender ist, als man sie bis jetzt nach den Analysen annimmt. Es ist indessen auch möglich, dass gerade diese grosse Atomenzahl der Elemente bei den isomerischen organischen Substanzen zu manchen Aufklärungen über die Gesetze der Isomerie Veranlassung geben kann; in jedem Falle scheinen mir die Untersuchungen der isomerischen organischen Substanzen und ihrer Beziehungen zu anderen Körpern zu den wichtigsten im Felde der organischen Chemie zu gehören.

Zu den interessantesten Arbeiten in dieser Hinsicht gehören unstreitig die Untersuchungen von Blanchet und Sell über die ätherischen Oele¹⁾). Sie fanden, dass eine grosse Menge sauerstofffreier ätherischer Oele dieselbe Zusammensetzung haben, und spätere und gleichzeitige Untersuchungen anderer Chemiker haben die Zahl der ätherischen Oele, welche dieselbe Zusammensetzung haben, noch vermehrt. Nach Blanchet und Sell sind folgende ätherische Oele isomerisch: 1) und 2) die bei-

1) Diese Annalen, Bd. XXIX S. 133. — Annalen der Pharmacie, Bd. VI S. 259.

den Oele, aus denen das Terpenthinöl besteht; und die von ihnen *Dadyl* und *Peucyl* genannt worden sind; 3) und 4) die beiden Oele, aus denen das Citronenöl besteht, die sie *Citronyl* und *Citryl* nannten. Zu diesen kann man das Terpenthinöl und Citronenöl selbst rechnen, wenn man sie nicht, wie dies wohl wahrscheinlich ist, als Gemenge betrachten will. Nach den Untersuchungen von Blanchet muss zu diesen Oelen noch gerechnet werden 5) das Oel des Copaiabalsams, 6) und 7) die beiden Oele, aus denen das Wacholderbeerenöl besteht, welches aus unreifen Beeren erhalten worden ist¹). Nach Ettling hat ferner noch dieselbe Zusammensetzung 8) das Oel der Gewürznelken²), und 9) das Oel der Baldrianwurzel³), wenn beide von den Säuren getrennt worden sind, mit denen sie verbunden vorkommen.

Von diesen sind die meisten wenigstens keine Mengungen mehrerer Verbindungen, den man hat sie mit Chlorwasserstoff zu krystallinischen Substanzen verbunden, von denen einige häufig untersucht worden sind. Aber ihre Verbindungen mit Sauerstoff sind weniger untersucht worden, als sie es ihrer Wichtigkeit nach verdienen, da sie zum Theil zu den verbreitetsten Harzen gehören.

Blanchet und Sell haben das Kolophonium untersucht, und gefunden, dass es als ein Oxyd des Terpenthinöls betrachtet werden könne. Da aber nach den Untersuchungen von Unverdorben und von Ries das Kolophonium aus zwei Harzen besteht, von denen das eine im krystallinischen Zustand erhalten werden kann, so betrachten sie das Kolophonium als eine Mengung isomerischer Harze.

1) Ann. d. Pharmac. Bd. VII S. 154. (Siehe d. folgend. Aufsatz.)

2) Ebendaselbst, Bd. IX S. 68. (Diese Ann. Bd. XXXI S. 526.)

3) Nach einer Bemerkung von Liebig in den Annalen der Pharmacie, Bd. IX S. 40.

Man hat außer dem krystallisirbaren Harze im Kophonium noch mehrere im krystallisirten Zustande erhalten; die Untersuchung dieser ist von besonderem Interesse, da sie reipe Verbindungen sind und nicht aus einer Mengung mehrerer bestehen.

Da nun die Harze im Allgemeinen aus den ätherischen Oelen durch Oxydation zu entstehen scheinen, so schien es mir wichtig, zu untersuchen, wie sich die aus isomeren Oelen entstandenen Harze in ihrer Zusammensetzung zu einander verhielten. Diese Untersuchung konnte weiter ausgedehnt werden, als die der ätherischen Oele selbst, da die meisten von den durch die Oele gebildeten Harze, wie dies Unverdorben schon vor längerer Zeit gezeigt hat, sich wie Säuren verhalten, und sich mit unorganischen Basen zu salzartigen Verbindungen verbinden können.

Aber außer den Harzen, welche sich wie Säuren verhalten, giebt es andere, von denen mehrere auch krystallisiert erhalten werden können, denen die Eigenschaften einer Säure ganz fehlen. Ich habe mit krystallisierten Harzen aus beiden Klassen einige Untersuchungen angestellt, die freilich vervielfältigt hätten werden können, deren Resultate ich aber hier mittheilen will.

Harze, welche die Eigenschaften von Säuren haben.

Harz aus dem Copavabalsam.

Kein Harz kann in so schönen Krystallen erhalten werden, wie dies, dessen Bereitung im krystallisierten Zustande Schweitzer lehrte, der zuerst glaubte, dass es aus einer Verbindung von Copavaharz mit Ammoniak bestände ¹⁾, später aber fand, dass das Ammoniak ihm nur durch die Bereitung anhänge, und dass bloßes Umkrystallisiren in Alkohol hinreiche, um das Harz im rei-

1) Diese Annalen, Bd. XVII S. 487.

nen Zustand zu erhalten¹⁾). Mein Bruder hat im Folgenden die Krystalle beschrieben. Sie sind, wie er dies schon früher angegeben hat²⁾, 1- und 1-axig; die Krystalle, welche er früher durch Hrn. Schweitzer erhielt, hatten jedoch nicht so ausgebildete und glatte Flächen, dass sie sich mit so großer Genauigkeit bestimmen lie-

ßen, wie es möglich ist. Sie haben die nebenstehende Form, und sind Combinationen zweier geschobener 4seitiger vertikaler Prismen g und $2g$ eines horizontalen Prisma's f und eines Rhombenoctaëders o . Die Flächen g bilden nur ein sehr wenig geschobenes Prisma, die Flächen $2g$ erscheinen als Zuschärfungsflächen der stumpfen Seitenkanten des-

selben. Die Flächen f bilden eine Zuschärfung des Endes, die auf die scharfen Seitenkanten des Prisma's g aufgesetzt ist, die Flächen o bilden mit den Flächen f parallele, und wenn sie so gross sind, dass sie die Flächen g schneiden, mit diesen horizontale Kanten. Die längeren Diagonalen des rechtwinkligen Querschnitts der verticalen Prismen von g und $2g$ verhalten sich bei gleichen kürzeren Diagonalen wie 1:2. Die hauptsächlichsten Winkel sind folgende:

$$o : o = 131^\circ 11'$$

$$o : o' = 130^\circ 52' \text{ (schärfere Endkante)}$$

$$o : f = 155^\circ 26'$$

$$f : f = 125^\circ 57'$$

$$g : g = 90^\circ 21'$$

$$2g : 2g = 127^\circ 9'$$

$$2g : g = 161^\circ 36'$$

$$o : g = 126^\circ 6'$$

1) Diese Annalen, Bd. XXI S. 172.

2) Ebendaselbst, Bd. XVII S. 489.

Die Neigungen von α gegen α und von α gegen f sind die, welche gemessen und wonach die übrigen berechnet sind. Die Flächen g sind gewöhnlich vertical gestreift, die übrigen Flächen aber glatt und glänzend, und recht gut meßbar; besonders bei den kleineren Krystallen, weniger bei den grösseren, die zuweilen einen Zoll lang sind. Parallel den Flächen $2g$ finden sich Spuren von Spaltungsflächen, die indessen bei der grossen Weichheit der Krystalle schwer zu erhalten sind. Die Krystalle sind rein weiß, die kleineren durchsichtig, die grösseren nur durchscheinend oder an den Kanten durchscheinend; sie sind sehr weich.

Das krystallisierte Harz ist im kochenden starken Alkohol auflöslicher als im kalten; es scheidet sich daher als Krystalle aus der kochenden alkoholischen Auflösung aus. Die spirituose Auflösung röhrt das Lackmuspapier. Das Harz verbindet sich mit unorganischen Basen, und diese Verbindungen haben alle Eigenschaften von Salzen.

0,509 Grm. vom krystallisierten Harze wurden vermittelst Kupferoxyds im Liebig'schen Apparate zersetzt. Sie gaben 0,464 Grm. Wasser und 1,459 Grm. Kohlensäure. Die Zusammensetzung desselben im Hundert ist daher:

Kohle	79,26
Wasserstoff	10,15
Sauerstoff	10,59
	100,00.

Diese Zusammensetzung stimmt aber mit der über ein, welche Blanchet und Sell vom Kolophonium gefunden haben, in welchem nach ihnen 79,65 Kohle, 10,08 Wasserstoff und 10,27 Sauerstoff enthalten sind. Das Kolophonium ist ein Oxyd des Terpenthinöls; da die Zusammensetzung des letzteren mit der des ätherischen Copaiölös nach Blanchet übereinstimmt, so kann das krystallisierte Copaiölharz als ein Oxyd dieses Oels betrachtet werden. Wir sehen also, dass isomerische Körper,

wenn sie oxydiert werden, isomeriche Oxyde geben können.

Die Zusammensetzung des Copaiavarzes kann wie die des Colophoniums durch die Formel $10C+16H+O$ ausgedrückt werden; nach dieser berechnet, würde es bestehen aus: Kohle 79,275, Wasserstoff 10,355, Sauerstoff 10,37.

Wird die Auflösung des Copaiavarzes in Alkohol mit Ammoniak versetzt, so entsteht, wie in den Auflösungen der sauren Harze im Allgemeinen, keine Fällung. Ist aus der Auflösung das Harz durch Wasser gefällt worden, so wird der Niederschlag durch hinzugefügtes Ammoniak leicht aufgelöst. Eine Auflösung von Kali in Alkohol bringt mit der alkoholischen Auflösung des Harzes keine Trübung hervor. Eben so können sich eine spirituose Auflösung vom Harze und eine concentrirte wässrige von Kali in allen Verhältnissen vermischen, ohne sich zu trüben, setzt man aber mehr Wasser hinzu, so scheidet sich bei einem Ueberschuss von Kali das Harzkali aus.

Eine spirituose Auflösung des Harzes wird durch eine spirituose Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt. Fügt man indessen etwas Ammoniak hinzu, so schlägt sich eine Verbindung von Harz und Silberoxyd nieder, die in mehr hinzugefügtem Ammoniak vollkommen auflöslich ist. Die Auflösung des Harzes verhält sich also gegen eine Silberoxydauflösung ganz wie eine Säure gegen dieselbe, welche mit diesem Oxyde schwer- oder unlösliche Verbindungen hervorbringt, die in freier Säure und in freiem Ammoniak auflöslich sind.

— Der Niederschlag ist krystallinisch, und behält auch seine krystallinische Struktur nach dem Trocknen bei. Er ist nicht unlöslich, sondern nur schwerlöslich in Alkohol. Durch die Einwirkung des Lichts wird er wie andere Silberoxydsalze gebräunt. Bei gelinder Hitze schmilzt er wie ein Harz, bei erhöhter zersetzt er sich, und hinterlässt, nach Verbrennung der Kohle, Silber.

In drei Versuchen erhielt ich aus Quantitäten, die zu verschiedenen Zeiten bereitet worden waren, durch Verbrennung folgende Mengen Silber:

I.	0,308 Grm. der Verbindung gaben	0,081 Grm. Silber
II.	0,321	0,082
III.	0,376	0,096

Hier nach besteht die Verbindung im Hundert aus:

	I.	II.	III.
Silberoxyd	28,25	27,41	27,40
Harz	71,75	72,59	72,60
	100,00	100,00	100,00

Verbindet sich das Harz unzersetzt mit dem Silberoxyde, so enthält es in dieser Verbindung vier Mal so viel Sauerstoff als das Oxyd, denn in den angeführten Mengen von Silberoxyd ist im Mittel 1,9 Sauerstoff und im Harze 7,5 Sauerstoff enthalten. Eine Verbindung von Harz und Silberoxyd, in welcher die Sauerstoffmengen sich wie 4 : 1 verhalten, würde der Berechnung nach im Hundert enthalten: 28,42 Silberoxyd und 71,58 Harz. Hiermit stimmt das Resultat des ersten Versuches überein; bei den anderen war mit der Verbindung wahrscheinlich etwas Harz gefällt worden.

0,3575 Grm. Silberoxydharz, von der Menge, die zum dritten Versuch angewandt worden war, die also 0,2575 Grm. Harz enthielten, gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,243 Grm. Wasser und 0,757 Grm. Kohlensäure; entsprechend 10,40 Proc. Wasserstoff und 80,65 Proc. Kohle. — Es geht aus diesem Versuche hervor, dass sich das Harz ohne Zersetzung mit dem Silberoxyd verbindet.

In der spiritösen Auflösung des Copaiabarzes entsteht durch eine spiritöse Auflösung von essigsaurer Bleioxyd sogleich ein starker Niederschlag einer Verbindung von Copaiavarz und Bleioxyd. Der Niederschlag ist minder krystallinisch, als der der Verbindung

des Harzes mit Silberoxyd. Getrocknet erhitzt, schmilzt er wie ein Harz. Er wurde durch vorsichtige Verbrennung an der Luft analysirt, wodurch ein Gemenge von Bleioxyd und Blei zurückbleibt, von welchen das erstere durch verdünnte Essigsäure aufgelöst wurde.

In zwei Versuchen wurden erhalten:

I. aus 0,455 Grm. d. Verbind. 0,074 Grm. Bleioxyd u. 0,048 Grm. Blei	
II. - 0,5755 - - - 0,0415 - - - 0,108 - - -	

Hiernach besteht die Verbindung im Hundert aus:

	I.	II.
Bleioxyd	27,63	27,42
Harz	72,37	72,58
	100,00	100,00

Auch in dieser Verbindung ist im Harze vier Mal so viel Sauerstoff, als in der Base. Eine Verbindung von Copaiyaharz und Bleioxyd, in welcher sich die Sauerstoffmengen wie 4 : 1 verhalten, würde der Berechnung nach im Hundert enthalten; 26,56 Bleioxyd und 73,44 Harz. Die Menge des Harzes in den untersuchten Quantitäten der Verbindung ist wohl deshalb etwas geringer als sie der Rechnung nach seyn sollte, weil sich aus einer spirituosen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd leicht etwas kohlensaures Bleioxyd ausscheidet, wenn der Zutritt der atmosphärischen Luft nicht vollkommen abgehalten wird.

Eine spirituose Auflösung des Copaiyaharzes giebt mit einer Auflösung von Chlormalcium in Alkohol keinen Niederschlag. Werden die Flüssigkeiten mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der nicht aus reinem Harze besteht, weil er sich nicht in Ammoniak auflöst. Aus diesem Niederschlage kann indessen durch Waschen mit vielem Wasser der Kalkerdegehalt ausgewaschen werden. — Eine beständiger Verbindung von Copaiyaharz und Kalkerde erhält man, wenn man zu den spirituosen Auflösungen von Copaiyaharz und Chlormalcium, letztere Auflösung im Ueberschuss hinzuge-

fügt, etwas Ammonik setzt, und den entstandenen Niederschlag in einer verkorkten Flasche sich absetzen lässt, damit er nicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt werde. Man muss ihn darauf gegen den Zutritt der Luft geschützt filtriren, und süßt ihn dann so lange mit Wasser aus, bis dieses nicht mehr auf Kalkerde reagirt.

0,4195 Grm. von diesem Niederschlage wurden vorsichtig geglüht; der geglühte Rückstand mit kohlensaurer Ammoniakauflösung auf die bekannte Art behandelt, wog 0,062 Grm., und bestand aus kohlensaurer Kalkerde.

Hierach besteht die Verbindung des Harzes mit Kalkerde im Hundert aus:

Kalkerde	8,32
Harz	91,68
	100,00.

Diese Verbindung ist mit der früher beschriebenen analog zusammengesetzt; der Sauerstoffgehalt in der Base ist $\frac{1}{4}$ von dem im Harze. Der Berechnung nach würde eine solche Verbindung von Copaiyaharz und Kalkerde enthalten: 8,45 Proc. Kalkerde und 91,55 Proc. Copaiyaharz.

Da die drei beschriebenen und untersuchten Verbindungen des Copaiyaharzes mit dem Silberoxyd, dem Bleoxyd und der Kalkerde ganz analog zusammengesetzt sind, obgleich sie auf verschiedene Weise bereitet wurden, so scheint das Copaiyaharz nur eine Reihe von salzartigen Verbindungen mit den Basen zu bilden, in welchen der Sauerstoffgehalt im Harze vier Mal so groß ist als der der Base. Es scheint hieraus zu folgen, dass das Atomen gewicht des Harzes vier Mal grösser ist, als man es nach der oben angegebenen Formel annehmen kann. Die richtige Formel für die Zusammensetzung des Harzes ist also nicht: $10C + 16H + O$, sondern $40C + 64H + 4O$. Es scheint mir indessen zweckmässig, und vielleicht auch

richtiger, letztere Formel in folgende: $4(10C+16H)+4O$ umzuwandeln.

Krystallisirbares Harz aus dem Kolophonium.

Dieses Harz ist im krystallisirten Zustande von Riefs und von Unverdorben dargestellt worden¹⁾; letzterer besonders hat seine Darstellung, Eigenschaften und Verbindungen umständlich beschrieben. Er nennt es, da es alle Eigenschaften einer Säure besitzt, Silvinsäure; Berzelius nennt es Harz beta des Terpenthins, indem er das nicht krystallisirbare Harz in demselben Harz alpha nennt.

Ich habe nicht so deutliche Krystalle dieses Harzes erhalten können, dass die Form derselben hätte bestimmt werden können. Ich habe mehr krystallinische Massen bekommen, als Krystalle. In jedem Fall krystallisiert dieses Harz bei weitem schwieriger als das Copaivaharz.

Die Auflösung dieses Harzes in Alkohol röthet, wie die des Copaivaharzes, das Lackmuspapier, und hat eben so wie dieses alle Eigenschaften einer Säure, indem es mit unorganischen Basen salzartige Verbindungen bildet.

0,538 Grm. des krystallisierten Harzes gaben mit Kupferoxyd zersetzt: 0,481 Grm. Wasser und 1,540 Grm. Kohlensäure. Die Zusammensetzung des Harzes im Hundert ist daher:

Kohle	79,15
Wasserstoff	9,93
Sauerstoff	10,92
	100,00.

Die Auflösung des Harzes in Alkohol wird durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt. Es wird auch durch diese das Harz leicht aufgelöst, wenn es aus seiner alkoholischen Auflösung durch Wasser gefällt worden ist. Auflösungen des Harzes und von Kali in Alkohol trüben

1) Diese Annalen, Bd. XI S. 393.

sich nicht. Wird eine spirituöse Auflösung des Harzes durch Wasser gefällt, so löst eine wässrige Auflösung von Kali die Fällung auf; durch eine grössere Menge von Kali und Wasser aber scheidet sich die Verbindung des Harzes mit Kali, die im überschüssigen Kali schwer löslich ist, ab.

Die Auflösung des Harzes in Alkohol wird wie die des Copaiavarharzes durch eine spirituöse Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht getrübt; durch etwas hinzugefügtes Ammoniak wird aber die Verbindung des Harzes mit Silberoxyd gefällt. Mehr Ammoniak löst dieselbe auf. — Der Niederschlag ist nicht so krystallinisch, wie der der Verbindung des Copaiavarharzes mit Silberoxyd, sondern pulvrig, aber nicht unlöslich in Alkohol.

0,321 Grm. der Silberoxydverbindung gaben nach der Verbrennung beim Zutritt der Luft 0,0835 Grm. Silber, Nach diesem Versuche besteht sie im Hundert aus:

Silberoxyd	27,95
Harz	72,05
	100,00.

Nach diesen Versuchen hat daher das krystallisirbare Harz des Kolophoniums nicht nur dieselbe Zusammensetzung, wie die des Copaiavarharzes, sondern beide haben auch, als Säuren betrachtet, ganz dieselbe Sättigungscapacität. Sie stehen also zu einander in demselben Verhältnis wie die Weinstensäure und die Traubensäure; ähneln sich indessen dadurch noch mehr, dass sie beide ohne Krystallwasser erhalten werden, während die Weinstensäure sich von der Traubensäure im krystallisirten Zustande durch einen geringeren Gehalt von Krystallisationswasser unterscheidet.

Das Harz, welches zu diesen Versuchen angewandt wurde, war krystallisiert und sehr rein. Als ich früher aus einem minder krystallinischen Harze die Verbindung mit Silberoxyd auf die oben beschriebene Weise darge-

stellte hatte, fand ich dasselbe anders zusammengesetzt. Ich erhielt in zwei Versuchen aus einer Menge der Verbindung von 0,432 Grm. 0,0935 Grm. Silber; und aus 0,365 Grm. der Verbindung 0,082 Grm. Silber. Hier-nach wäre die Verbindung im Hundert zusammengesetzt aus:

	I.	II.
Silberoxyd	24,11	23,26
Harz	75,89	76,74
	100,00	100,00

Dieses Verhältniss der Bestandtheile, besonders das im zweiten Versuche gefundene, entspricht einer Verbindung, in welcher das Harz 5 Mal und nicht 4 Mal so viel Sauerstoff enthält als die Base; denn eine solche würde der Berechnung nach aus 23,15 Silberoxyd und 76,85 Harz bestehen. Ich kann jetzt nicht mit Bestimmtheit erklären, durch welchen Umstand in der dargestellten und untersuchten Verbindung die Menge des Harzes bedeutender geworden ist, als in allen übrigen. Ich habe nicht nur eine solche Verbindung nicht wieder darstellen können, sondern auch vergeblich eine analoge Verbindung vom krystallirten Harz des Kolophoniums mit Bleioxyd zu bereiten gesucht. Ich muß vermuten, daß bei der Bereitung und Aussölung vielleicht ein zu wässriger Alkohol angewandt worden war. Ich habe übrigens die übriggebliebene Menge der Verbindung vermittelst Kupferoxyd analysirt, und, wenn die Menge Harz darin zu 76,74 Procent angenommen wurde, so erhielt ich für dasselbe genau die Zusammensetzung, wie sie sich aus der unmittelbaren Analyse des Harzes vermittelst Kupferoxyds ergab.

Die Auflösung des krystallirten Harzes in Alkohol giebt sogleich einen Niederschlag, wenn sie mit einer spirituosen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt wird. Die Verbindung von Harz mit Bleioxyd kann mit

Spiritus lange und anhaltend ausgewaschen werden, da sie darin nicht löslich ist. Sie bildet ein weisses nicht krystallinisches Pulver, das bei gelinder Hitze wie ein Harz schmilzt.

Ich habe diese Verbindung vier Mal dargestellt, und dabei die Darstellungsart etwas abgeändert, um zu sehen, ob ich auf die eine oder die andere Weise bei der Analyse ein anderes Verhältniss der Bestandtheile erhalten könnte. Die Analyse wurde wie die der Verbindung des Copaiavarharzes mit Bleioxyd angestellt. Ich erhielt aus:

I.	0,501	Grm.	0,041	Bleioxyd	und	0,0895	Blei
II.	0,274	-	0,0195	-	-	0,048	-
III.	0,549	-	0,024	-	-	0,117	-
IV.	0,296	-	0,021	-	-	0,055	-

Hier nach besteht die Verbindung des krystallisirten Harzes des Kolophoniums im Hundert aus:

	I.	II.	III.	IV.
Bleioxyd	27,425	26,00	27,32	27,03
Harz	72,575	74,00	72,68	72,97
	100,000	100,00	100,00	100,00

Man sieht, dass diese Verbindung gerade eben so zusammengesetzt ist, wie die der Verbindung des Copaiavarharzes mit Bleioxyd. Auch sie enthält bei den meisten Bereitungen etwas mehr Bleioxyd, als eine Verbindung, die in der Base nur $\frac{1}{4}$ so viel Sauerstoff als im Harze hat, aus Gründen, die oben schon angegeben sind.

Unkrystallisirbares Harz aus dem Kolophonium.

Unverdorben nennt dieses Harz *Pininsäure*, Berzelius Harz alpha des Terpenthins.

Obgleich dieses Harz nicht krystallisirt erhalten werden kann, so stellte ich doch einige Versuche mit demselben in der Absicht an, weniger um seine Zusammensetzung als vielmehr seine Sättigungscapacität zu untersuchen.

Die Auflösung des Harzes in Alkohol verhält sich

im Ganzen, wie die des krystallisirten Harzes des Kolophoniums.

Die Verbindung mit Bleioxyd ist unlöslich in Spiritus, und kann daher leicht vollständig durch denselben ausgesüsst werden. Sie wird wie die entsprechende aus dem krystallisirbaren Harze bereitet.

0,6255 Grm. der Bleioxydverbindung gaben bei der Analyse 0,0275 Grm. Bleioxyd und 0,133 Grm. Blei. Sie besteht daher im Hundert aus:

Bleioxyd	27,31
Harz	72,69
	100,00.

Die Bleioxydverbindung mit Kupferoxyd analysirt gab genau dieselbe Zusammensetzung des Harzes wie die des Copaiavarharzes und des krystallisirten Harzes aus dem Kolophonium.

Allgemeine Bemerkungen über die sauren Harze.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß die Harze, die durch Oxydation isomerischer aetherischer Oele entstehen, nicht nur ebenfalls isomerisch sind, sondern auch, als Säuren betrachtet, dieselbe Sättigungscapacität gegen Basen besitzen. — Blanchet und Sell haben gefunden, daß die isomeren sauerstofffreien ätherischen Oele sich mit Chlorwasserstoffssäure theils in denselben, theils auch in einem anderen Verhältnisse verbinden.

Es schien mir interessant, die specifischen Gewichte der isomeren Harze mit einander zu vergleichen. Blanchet und Sell haben die specifischen Gewichte der verschiedenen isomeren ätherischen Oele wenig verschieden von einander gefunden, so daß die Unterschiede recht gut für Beobachtungsfehler gehalten werden können, zumal da sie nicht immer die Tempera-

tur angegeben haben, bei der die Gewichte genommen wurden, und da wo es geschehen die Temperaturen sehr verschieden von einander waren. Sie fanden das specifische Gewicht aller isomerischer Oele zwischen 0,86 bis 0,88; Blanchet nur fand das Gewicht des flüchtigeren Wacholderbeerenöls 0,839, was freilich sehr von dem aller übrigen Oele abweichen würde, wenn nicht etwa diese Zahl ein Druckfehler wäre.

Es lässt sich durchaus kein Grund finden, durch welchen man a priori das specifische Gewicht von zwei isomerischen Substanzen beurtheilen kann. In beiden kann die Lage der elementaren Atome, bei gleicher oder nicht gleicher Entfernung von einander, verschieden seyn, wodurch in dem einen Falle ein gleiches, im anderen ein verschiedenes specifisches Gewicht bei vollkommen gleicher chemischer Zusammensetzung erfolgen würde. Der erste Fall findet bei den zwei Arten von Phosphorwasserstoffgas, und sehr wahrscheinlich auch bei den isomeren sauerstofffreien ätherischen Oelen statt; der zweite Fall scheint aber bei den isomeren sauren Harzen statt zu finden.

Ich habe nur in dieser Hinsicht Versuche zwischen dem krystallirten Copaiharze und dem krystallirten Harze aus dem Kolophonium angestellt; hierbei aber bedeutende Schwierigkeiten gefunden, besonders da ich diese Substanzen nicht im geschmolzenen Zustande anwenden wollte. Nachdem ich indessen diese Schwierigkeiten so viel wie möglich überwunden, fand ich beim Wägen sonderbare Anomalien, die ich, wenigstens jetzt, noch nicht zu erklären wage. Ich kann indessen mit ziemlicher Sicherheit behaupten, dass das specifische Gewicht des krystallirten Copaiharzes um 0,05 grösser sey, als das des krystallirten Harzes aus dem Kolophonium.

Ein noch grösserer Unterschied findet im specifischen Gewichte der Weinsteinsäure und Traubensäure statt, welche bei gleicher Zusammensetzung wie die sauren Harze

auch gleiche Sättigungscapacität gegen Basen zeigen. Im freien Zustande kann das specifische Gewicht beider nicht mit einander verglichen werden, da die Traubensäure im krystallisierten Zustande noch einmal so viel Wasser enthält als die Weinsteinsäure. Aber ihre Verbindungen mit Bleioxyd können wasserfrei dargestellt werden, und da beide gleich zusammengesetzt sind, so lassen sich die specifischen Gewichte beider sehr gut vergleichen. Ich fand bei 19° C. das specifische Gewicht des weinsteinsauren Bleioxyds 3,871 und das des traubensauren Bleioxyds 2,530. Aber bei letzterer Angabe findet eine Unsicherheit statt, indem es möglich ist, dass das traubensaure Bleioxyd beim Wägen unter Wasser Krystallwasser anzieht. Es lässt sich wenigstens bei weiten schwerer trocknen als das weinsteinsaure Bleioxyd, und durch die Analyse erhielt ich eine geringe Menge Bleioxyd weniger, als ich erhalten sollte, während mir das weinsteinsaure Bleioxyd ganz dieselbe Menge von Bleioxyd gab, wie sie Berzelius bei seinen Analysen erhalten hatte.

Betrachtet man die untersuchten Harze als Säuren, so unterscheiden sie sich von den meisten bekannten Säuren organischen Ursprungs durch einen Mangel an Krystallisationswasser. Bekanntlich ist es bis jetzt nicht gegückt sehr viele organische und mehrere von den sogenannten unorganischen Säuren auf eine andere Weise wasserfrei darzustellen, als in Verbindung mit Basen. — Unverdorben hält zwar die Silvinsäure für ein Hydrat; es steht dies aber mit meinen Erfahrungen im Widerspruch.

Auch alle von mir untersuchten Verbindungen der sauren Harze mit Basen enthalten kein Krystallisationswasser. Sind sie mit Weingeist ausgesüft worden, so können sie leicht getrocknet werden, und sind im feinsten pulversförmigen Zustand nicht hygroscopisch.

Bei der Verbindung der Harze mit Basen werden beide in ihrer Zusammensetzung nicht verändert, und unterscheiden sich dadurch wesentlich von den fetten Säuren, die bekanntlich Wasser enthalten.